

ЗД-23. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРААЛКИНИЛИДОВ ОЛОВА

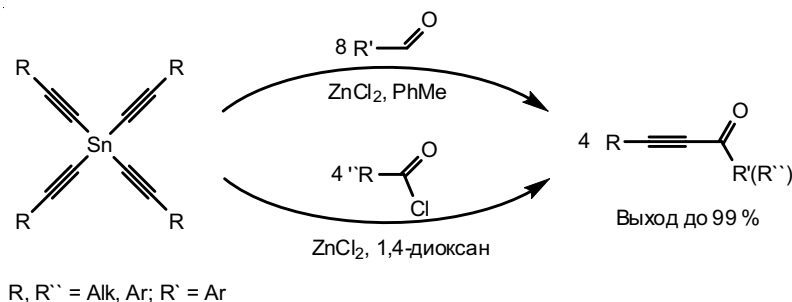
А. С. Левашов, Д. С. Бурый, В. В. Коншин

Кубанский государственный университет,
350049, Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

E-mail: aslevashov@mail.ru

Ацетиленовые кетоны являются важными строительными блоками для получения соединений различных классов: полифункциональных пироллов [1], хромонов [2], инденонов [3], хинолонов [4], бензодиазепинов [5] и др.

Нами показано, что ацетиленовые кетоны могут быть легко получены из тетраалкинилидов олова в присутствии хлорида цинка под действием как хлорангидридов карбоновых кислот [6], так и ароматических альдегидов [7].



Взаимодействие с хлорангидридами карбоновых кислот протекает при 40–80 °С (в зависимости от реакционной способности используемого хлорангидрида), приводя к целевым продуктам с выходами 63–99 %. Следует отметить, что при этом не требуется применения палладиевых катализаторов, необходимых для аналогичных превращений триалкилоловоацетиленов.

Интересно протекает взаимодействие тетраалкинилидов олова с ароматическими альдегидами. Вопреки ожидаемым пропаргильным спиртам из реакционной смеси выделены соответствующие ацетиленовые кетоны. Это, на наш взгляд, связано с быстрым окислением образующихся алколюатов олова второй молекулой ароматического альдегида. Реакция протекает при температуре 60 °С, приводя к ацетиленовым кетонам с выходом до 98 %.

Таким образом, тетраалкинилиды олова могут быть использованы для синтеза ацетиленовых кетонов в качестве мягких нуклеофильных реагентов, толерантных к большому числу функциональных групп.

Библиографические ссылки

1. Synthesis of Polyfunctionalized Pyrroles from Furfurylamines and Ynones via CuCl_2 -Catalyzed and Iodine-Mediated Oxidative Annulation of N-Furfuryl- β -Enaminones / J. Zou [et al.] // Synthesis (Stuttg). Georg Thieme Verlag, 2017. Vol. 49, № 10. P. 2241–2249.
2. Schmidt B., Riemer M., Schilde U. Tandem Claisen Rearrangement/6-endo Cyclization Approach to Allylated and Pren-ylated Chromones // European J. Org. Chem. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 2015, № 34. P. 7602–7611.
3. Synthesis of 2-(trifluoromethylthio)-indenones by silver-mediated cascade trifluoromethylthiolation/cyclization of arylpropynones / Y.-K. Song [et al.] // Tetrahedron. Pergamon, 2016. Vol. 72, № 47. P. 7589–7593.
4. Synthesis of N-Alkyl-Substituted 4-Quinolones via Tandem Alkenyl and Aryl C-N Bond Formation / J. Shao [et al.] // Synthesis (Stuttg). Georg Thieme Verlag, 2012. Vol. 44, № 12. P. 1798.

5. Yin L., Wang L. Chemo-/regio-selective synthesis of 2-aryl-3-acetyl-2,4-dihydro-1H-5H-1,5-benzodiazepines using Lewis acid, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // Tetrahedron Lett. Pergamon, 2016. Vol. 57, № 52. P. 5935.

6. Levashov A. S., Buryi D. S. Lewis acid promoted reaction of tetraalkynylstannanes with acyl chlorides: An effective approach towards alkynyl ketones // Tetrahedron Lett. Pergamon, 2017. Vol. 58, № 47. P. 4476.

7. Oxidative coupling of tetraalkynyltin with aldehydes leading to alkynyl ketones / A. S. Levashov [et al.] // New J. Chem. The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 41, № 16. P. 8297.

Работа выполнена в рамках реализации базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 4.4892.2017/БЧ).